

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

60/68 ©Derwent
AN - 2000-177031 [16]
XA - C2000-055422
TI - Polyisocyanate based on diphenyl methane diisocyanate and polyphenylene polymethylene polyisocyanate for **hard spray foam** - for which water is supplied as a foaming agent
DC - A25 A93
PA - (NIPO) NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK
NP - 1
NC - 1
PN - JP2000026568 A 20000125 DW2000-16 C08G-018/48 12p *
AP: 1998JP-0211945 19980710
PR - 1998JP-0211945 19980710
AB - JP2000026568 A
NOVELTY - A polyisocyanate for hard spray foam for which water is employed as a foaming agent.
DETAILED DESCRIPTION - The polyisocyanate for hard spray foam is produced by reacting (A) polyisocyanate and (B) modifying agent at (A):(B) of 99.99:0.01 - 80:20 (by weight).
(A) polyisocyanate having diphenyl methane diisocyanate and polyphenylene polymethylene polyisocyanate wherein the ratio of diphenyl methane diisocyanate and polyphenylene polymethylene polyisocyanate is 20:80 - 70:30 (by weight). (B) modifying agent which is a polyether diol having ethylene oxide represented by formula (1) in an amount of 70 % by weight or more, having a number average molecular weight of 200 - 2,000.
R1(OH)2R2
R1=trivalent organic chain;
R2=monovalent organic group having polyether structure and contains ethylene oxide unit.
USE - The polyisocyanate is useful for on-the-spot foaming (spray foaming) employing water as foaming agent. The polyisocyanate is useful for concrete houses, bathtub, pipe cover and various heat insulating materials.
ADVANTAGE - The polyisocyanate has good reactivity with water than the conventional polyisocyanate for hard spray foam. The produced hard spray foam shows excellent reactivity, size stability and adhesive properties. (Dwg.0/0)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26568

(P2000-26568A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ* (参考)
C 0 8 G 18/48		C 0 8 G 18/48	F 4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/02	C F F	C 0 8 J 9/02	C F F 4 J 0 3 4
// (C 0 8 G 18/48 101:00)			
C 0 8 L 75:04			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-211945

(22) 出願日 平成10年7月10日 (1998.7.10)

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 城野 孝喜

神奈川県藤沢市城南3-1-33

(72) 発明者 成瀬 晃

神奈川県相模原市橋本1-11-8

(72) 発明者 深見 孝夫

神奈川県藤沢市鵠沼海岸4-20-20

(72) 発明者 佐々木 和起

神奈川県横浜市泉区新橋町1379-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネート

(57) 【要約】

【課題】 少なくとも発泡剤に水を用いた硬質スプレーフォームに用いられる、優れた反応性、寸法安定性、接着性等を有する硬質フォームが得られるポリイソシアネートを提供する。

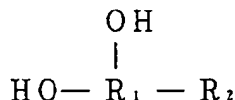
【解決手段】 エチレンオキサイド含有量が70重量%以上、数平均分子量が300~2,000である片末端ポリエーテル系ジオール0.01~20重量%で変成させたMDI系のイソシアネート基末端プレポリマーを用いることにより解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下に示す(A)ポリイソシアネート及び(B)変性剤を、(A):(B)=99.99:0.01~80:20(重量比)の割合で反応させて得られることを特徴とする硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネート。

(A)ポリイソシアネート:以下の(イ)及び(ロ)を含有するポリイソシアネート。

(イ)ジフェニルメタンジイソシアネート。



(式中、R₁は三価の有機鎖である。R₂はエチレンオキサイドユニットを有し、

かつ、ポリエーテル構造を有する1価の有機基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、断熱材・吹付工事等に用いられる硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートに関する。更に詳細には、反応性、被着体との接着性、寸法安定性等に優れた硬質スプレーフォームが得られる硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリウレタン系の現場発泡硬質スプレーフォームは、通常ポリオール液とポリイソシアネート液とを、発泡剤、触媒、及び整泡剤の存在下において、スプレー発泡させることにより得られる。このとき、発泡剤としてはトリクロロフルオロメタン(以下、CFC-11と略記する)が広く用いられてきた。近年環境問題として、オゾン層破壊がクローズアップされている。このオゾン層破壊の原因物質の一つとして挙げられているフロン(CFC-11を含む)の削減及び撤廃が実施され始めている。そのため、代替フロンといわれているジクロロトリフルオロエタン(以下、HCFC-123と略記する)、ジクロロフルオロエタン(以下、HCFC-141bと略記する)がCFC-11に代わるものとして考えられている。しかし、この代替フロンにしても近い将来、削減及び撤廃が予定されている。このようなことから、発泡剤に水を用いることが検討され始めている。

【0003】しかしながら、水を発泡剤として用いるには、いくつかの問題が挙げられている。例えば、

- (1) 得られるフォームの寸法安定性が悪い。
 - (2) 被着体との接着性が悪化する。
 - (3) イソシアネートと水との反応性が低いため、特に現場発泡時において作業性が悪い。
- 等である。

(ロ)ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート。

但し、(イ):(ロ)=20:80~70:30(重量比)

(B)変性剤:下記一般式で示される、エチレンオキサイド含有量が70重量%以上、数平均分子量が200~2,000であるポリエーテルジオール。

【化1】

【0004】これまで、発泡剤に水を用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法の検討において、例えば、特開平5-97956号公報、特開平5-295066号、特開平6-316621号公報等、ポリオールサイドからのアプローチにより解決する方法が示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、イソシアネートサイドからのアプローチにより、水を発泡剤として用いた硬質スプレーフォームの現場発泡に用いられる、優れた反応性、寸法安定性、接着性等を有する硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、以下に示す(A)ポリイソシアネート及び(B)変性剤を、(A):(B)=99.99:0.01~80:20(重量比)の割合で反応させて得られることを特徴とする硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートである。

(A)ポリイソシアネート:

以下の(イ)及び(ロ)を含有するポリイソシアネート。

(イ)ジフェニルメタンジイソシアネート。

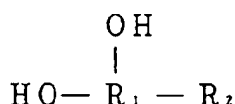
(ロ)ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート。

但し、(イ):(ロ)=20:80~70:30(重量比)

(B)変性剤:下記一般式で示される、エチレンオキサイド含有量が70重量%以上、数平均分子量が200~2,000であるポリエーテルジオール。

【0007】

【化2】



(式中、 R_1 は三価の有機鎖である。 R_2 はエチレンオキサイドユニットを有し、

かつ、ポリエーテル構造を有する1価の有機基である。)

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる各原料について説明する。本発明に用いられる(A)ポリイソシアネートは、(イ)ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、MDIと略記する)及び(ロ)ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート(以下、ポリメリックMDIと略記する)を含有するものである。(イ)MDIは、1分子中にベンゼン環及びイソシアネート基を2個有するもので、2核体と言われているものである。また、(ロ)ポリメリックMDIは、1分子中に、ベンゼン環及びイソシアネート基を3個以上有するもので、多核体と言われているものである。

【0009】(イ)MDIを構成する異性体は、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、2, 2'-MDIと略記する)、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、2, 4'-MDIと略記する)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、4, 4'-MDIと略記する)の3種類である。MDIの異性体構成比は特に限定はないが、4, 4'-MDI含有量が90重量%以上であるほうが、得られるフォームの強度が向上するので好ましい。

【0010】本発明における(イ)MDIと(ロ)ポリメリックMDIの重量比は、(イ):(ロ)=20:80~70:30、好ましくは25:75~65:35である。(イ)が下限未満の場合は、硬質スプレーフォームの反応性が低下しやすくなる。また、(イ)が上限を越える場合は、硬質スプレーフォームの強度が低下し、かつ、もろくなりやすくなる。

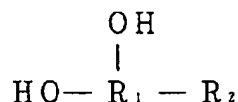
【0011】その他、本発明には、MDI及びポリメリックMDI以外のイソシアネートを必要に応じて併用してもよい。例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、キシレン-1, 3-ジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソ

シアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、これらのポリメリック体、これらのウレタン変性体、ウレア変性体、アロファネート変性体、ビウレット変性体、カルボジイミド変性体、ウレトニミン変性体、ウレトジオン変性体、イソシアヌレート変性体、更にこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0012】本発明に用いられる(B)変性剤としては、下記一般式で示されるエチレンオキサイド(以下、EOと略記する)含有量が70重量%以上、好ましくは80重量%以上であり、数平均分子量(以下、 M_n と略記する)が200~2,000、好ましくは500~1,500であるポリエーテルジオールである。なお、本発明に用いられる(B)変性剤の M_n は、水酸基価及び官能基数から算出されるものである。下記式で示される(B)変性剤で変成することにより、イソシアネートの親水性が向上する。このため、水との反応性が向上し、ひいては、特に現場発泡時(スプレー発泡時)の施工性向上になると思われる。

【0013】

【化3】



(式中、 R_1 は三価の有機鎖である。 R_2 はエチレンオキサイドユニットを有し、

かつ、ポリエーテル構造を有する1価の有機基である。)

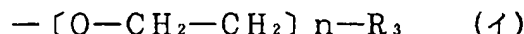
【0014】EO含有量が下限未満の場合や M_n が下限未満の場合は、得られるポリイソシアネートの水との反応性の向上が発現しづらく、このため発泡時の反応性の向上が認められにくい。 M_n が上限を越える場合は、硬

質ポリウレタンフォームの強度が低下しやすい。

【0015】前記一般式において、 R_1 は三価の有機鎖であるが、この R_1 中には水素、炭素以外の元素を含有していてもよい。 R_2 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ で表される

繰り返し単位を有する、1価の有機基である。

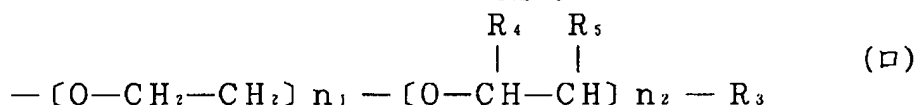
【0016】前記一般式の化合物の R_2 において、「 $-CH_2CH_2O-$ 」で表される繰り返し単位を有する、1価の有機基」とは、例えば、以下の(イ)又は(ロ)で示



(R_3 は炭素数1～5のアルキル基を示す。 n は1以上の数である。)

【0018】

【化5】



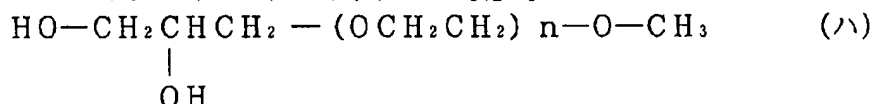
(式(ロ)はランダム共重合体及びブロック共重合体を表わす。 R_3 は炭素数1～5のアルキル基を示す。 R_4 と R_5 はH又はアルキル基であり、また、互いに同じであっても異なってもよい。(但し、 R_4 と R_5 は同時にHにはならない) n_1+n_2 は2以上の数である。)

【0019】前記一般式で示される化合物の具体例としては、次の化学構造式(ハ)及び(ニ)で示される、 M_n が200～2,000のポリエーテルジオールが挙げ

られる。

【0020】

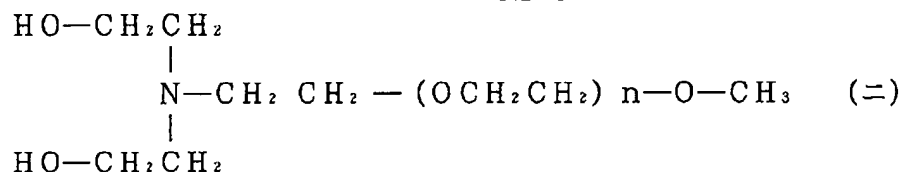
【化6】



(n は1以上の数である。)

【0021】

【化7】



(n は1以上の数である。)

【0022】(ハ)に該当するものとしては、東邦化学工業(株)製の、PEN-C100(n =約20、 M_n =1,000)、PEN-C200(n =約43、 M_n =2,000)等が挙げられる。また、(ニ)に該当するものとしては、東邦化学工業(株)製の、PEN-N50(n =約5、 M_n =500)、PEN-N100(n =約190、 M_n =1,000)、PEN-N200(n =約42、 M_n =2,000)等が挙げられる。

【0023】その他、必要に応じて(B)変性剤以外の活性水素基含有化合物で変性してもよい。(B)変性剤以外の活性水素基含有化合物としては、例えば以下のようものが挙げられる。

・低分子モノオール類：メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、sec-ブタノール、ter-ブタノール、フェ

ノール、シクロヘキサノール等

・低分子ポリオール類：エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュクロース、グルコース、フラクトース等

・低分子モノアミン類：エチルアミン、ジエチルアミ

ン、アニリン、N-メチルアニリン等

・低分子ポリアミン類：エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等
 ・低分子アミノアルコール類：モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン等

・ポリエステルポリオール類やポリエステルアミドポリオール類：上記の低分子ポリオール類、低分子ポリアミン類、低分子アミノアルコール類の1種類以上と、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸、酸エステル、酸無水物、酸ハライド等の1種類以上の縮合反応から得られるもの。

・ラクトン系のポリエステルポリオール又はポリエステルモノオール類：上記の低分子モノオール類、低分子ポリオール類、低分子ポリアミン類、低分子アミノアルコール類の1種類以上を開始剤として、ε-カプロラクトン等の環状エステル（ラクトン）モノマーの開環重合で得られるもの。

・ポリカーボネートポリオール類：上記の低分子ポリオール類と、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等との縮合反応で得られるもの。

・一般的に用いられるポリエーテルポリオール又はポリエーテルモノオール前述の低分子モノオール、低分子ポリオール、低分子モノアミン、低分子ポリアミン、低分子アミノアルコールを開始剤として、EO、プロピレンオキシド（以下、POと略記する）、ブチレンオキシド、アミレンオキシド等のアルキレンオキシド、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーの単品や混合物から公知の方法により付加重合することで得られるもの。

【0024】以上に示された原料を反応させて、本発明の硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートが得られる。このときの(A)ポリイソシアネート及び(B)変性剤の仕込み重量比は(A):(B)=99.99:0.01~80:20、好ましくは99.95:0.05~85:15である。(B)が下限未満の場合は、発泡剤に水を用いた場合の発泡がうまくいかない。また、(B)が上限を越える場合は、得られるフォームの強度が低下する。

【0025】本発明の硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートの製造方法は、公知の方法が用いられる。例

えば、全イソシアネート成分と全変性剤を一度に反応させる方法、イソシアネートの一部を変性剤と反応させた後、残りのイソシアネートを配合する方法等が挙げられる。イソシアネートと変性剤との反応（ウレタン化反応）における反応温度は10~120℃、好ましくは30~100℃である。また、ウレタン化反応時には、必要によりジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミンやトリエチルアミン等の有機アミンやその塩、等のウレタン化触媒を用いてもよい。

【0026】このようにして得られた本発明の硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートのイソシアネート含量は、22~33重量%、好ましくは24~32重量%である。

【0027】本発明の硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートの好ましい粘度は、25℃において500mPa・s以下であり、更に好ましくは、450mPa・s以下である。粘度が上限を越える場合は、スプレー作業が困難になる。

【0028】本発明の硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートには、必要に応じて乳化剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填剤、難燃剤、可塑剤、顔料・染料、抗菌剤・抗カビ剤等の公知の各種添加剤や助剤を添加することができる。

【0029】このようにして得られた硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートとあらかじめ配合したポリオールプレミックスと混合・スプレーで吹き付けることで、硬質スプレーフォームが得られる。

【0030】このときのポリオールプレミックスの配合は特に制限はないが、一般的にはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、発泡剤、整泡剤、触媒等を適宜配合したものが用いられる。

【0031】発泡時の処方において、本発明のポリイソシアネートは、ウレタン処方及びイソシアヌレート処方のどちらにも適用可能である。特に耐熱性・耐久性を要求される場合は、イソシアヌレート処方が好ましい。

【0032】

【発明の効果】従来の硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートと比較すると、本発明のポリイソシアネートは、特に水との反応性に優れていることが分かった。このため本発明のポリイソシアネートは、発泡剤に水を用いた現場発泡（スプレー発泡）に適している。また、得られた硬質スプレーフォームは、優れた反応性・寸法安定性・接着性を示した。本発明の硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートは、コンクリート系住宅、バスタブ、低温タンク機器、冷凍倉庫、パイプカバー、合板への吹き付け、各種断熱材等に適用できる。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明

するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中において、「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

【0034】〔硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートの合成〕

実施例1

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計を備えた反応器に、MDI (1) を13.0部、P-MDI (2) を61.0部、P-MDI (3) を24.0部仕込み、攪拌しながら40℃に加温した。次いで、PEN-C100

を2.0部仕込み、攪拌しながら80℃にて4時間反応させ、硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートP-1を得た。P-1のイソシアネート含量は30.6%、粘度は120mPa・s (25℃) であった。

【0035】実施例2～15、比較例1～3

実施例1と同様にして、表1～3に示す原料、仕込み比で硬質スプレーフォーム用ポリイソシアネートP-2～18を得た。

【0036】

【表1】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
MDI (部)						
MDI (1)	13.0				12.0	5.0
MDI (2)						
ポリメリックMDI 含有イソシアネート (部)						
P-MDI (1)		94.0	97.0	98.5		
P-MDI (2)	61.0				61.0	
P-MDI (3)	24.0				23.0	
P-MDI (4)						90.0
MDI : ポリメリックMDI	47:53	40:60	40:60	40:60	47:53	24:76
変性剤 (部)						
PEN-C100	2.0					5.0
PEN-C200		6.0				
PEN-N50			3.0			
PEN-N100				1.5		
PEN-N200					4.0	
硬質スプレーフォーム用 ポリイソシアネート	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
NCO含有量 (%)	30.6	28.9	29.6	30.4	30.0	26.9
25℃の粘度 (mPa・s)	120	160	130	120	180	190

【0037】

【表2】

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
MDI (部)						
MDI (1)	4.0	13.0	13.0	13.0	40.0	
MDI (2)	9.0					
ポリメリックMDI 含有イソシアネート (部)						
P-MDI (1)						
P-MDI (2)	61.0	61.0	61.0	61.0	55.0	60.0
P-MDI (3)	24.0	24.0	24.0	24.0		
P-MDI (4)						30.0
MDI : ポリメリックMDI	47:53	47:53	47:53	47:53	66:34	34:66
変性剤 (部)						
PEN-C100	2.0					
PEN-C200		2.0				
PEN-N50			2.0			
PEN-N100				2.0		10.0
PEN-N200					2.0	
硬質スプレーフォーム用 ポリイソシアネート	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12
NCO含有量 (%)	30.6	30.7	30.4	30.6	30.5	26.4
25℃の粘度 (mPa・s)	120	120	140	130	140	360

【0038】

【表3】

	実施例			比較例		
	13	14	15	1	2	3
MDI (部)						
MDI (1)	15.0				13.0	
MDI (2)						
ポリメリックMDI 含有イソシアネート (部)						
P-MDI (1)		99.95	99.9	100.0		75.0
P-MDI (2)	60.0				62.0	
P-MDI (3)	10.0				25.0	
P-MDI (4)						
MDI : ポリメリックMDI	51:49	40:60	40:60	40:60	47:53	40:60
変性剤 (部)						
PEN-C100		0.05				25.0
PEN-C200	15.0		0.1			
硬質スプレーフォーム用 ポリイソシアネート	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18
NCO含有量 (%)	24.3	31.0	31.0	31.0	31.4	22.2
25℃の粘度 (mPa・s)	250	100	110	110	100	550

【0039】 実施例1～15、比較例1～3、表1～3 において

MDI (1) : MDI中の4, 4'-MDI含有量
=99%
MDI (2) : MDI中の4, 4'-MDI含有量
=50%
P-MDI (1) : MDI/ポリメリックMDI=40
/60 (重量比)
MDI中の4, 4'-MDI含有量=99%
イソシアネート含量=31.0%
P-MDI (2) : MDI/ポリメリックMDI=41
/59 (重量比)
MDI中の4, 4'-MDI含有量=99%
イソシアネート含量=31.2%
P-MDI (3) : MDI/ポリメリックMDI=34
/66 (重量比)
MDI中の4, 4'-MDI含有量=99%
イソシアネート含量=30.7%
P-MDI (4) : MDI/ポリメリックMDI=20
/80 (重量比)
MDI中の4, 4'-MDI含有量=99%

イソシアネート含量=28.5%
PEN-C100 : 数平均分子量=1,000
東邦化学工業製
PEN-C200 : 数平均分子量=2,000
東邦化学工業製
PEN-N50 : 数平均分子量=500
東邦化学工業製
PEN-N100 : 数平均分子量=1,000
東邦化学工業製
PEN-N200 : 数平均分子量=2,000
東邦化学工業製
【0040】〔ポリオールプレミックスの調製〕
調製例1~3
表4に示す配合で、ポリオール液A~Cを調製した。
【0041】調製例4
表5に示す配合で、ポリオール液Dを調製した。
【0042】
【表4】

	調製例		
	1	2	3
ポリオール (部)			
ポリオール (1)	70.0		70.0
ポリオール (2)	30.0		30.0
ポリオール (3)		50.0	
ポリオール (4)		50.0	
難燃剤 (部)			
T CPP	25.0	5.0	25.0
触媒 (部)			
触媒 (1)	0.7		7.0
触媒 (2)	0.45		4.5
触媒 (3)		1.5	
触媒 (4)		0.75	
整泡剤 (部)			
整泡剤 (1)	0.5		0.5
整泡剤 (2)		3.0	
発泡剤 (部)			
水	2.0	2.0	2.0
H C F C-141b	25.0	25.0	25.0
硬質スプレーフォーム用ポリオール	A	B	C

【0043】

【表5】

	調製例
	4
ポリオール (部)	
ポリオール (5)	50.0
ポリオール (6)	10.0
ポリオール (7)	10.0
ポリオール (8)	30.0
燐燃剤 (部)	
TCPP	10.0
TEP	5.0
触媒 (部)	
触媒 (3)	0.1
触媒 (4)	0.1
触媒 (5)	0.1
触媒 (6)	0.2
整泡剤 (部)	
整泡剤 (3)	1.0
発泡剤 (部)	
水	3.5
硬質スプレーフォーム用ポリオール	D

【0044】配合例1～4、表4、5において
 ポリオール (1) : ポリエチレンテレフタレート系ポリ
 エステルポリオール
 平均官能基数=2
 水酸基価=250mg KOH/g
 ポリオール (2) : アミン開始のポリオキシプロピレン
 ポリオール
 平均官能基数=3
 水酸基価=450mg KOH/g
 ポリオール (3) : アミン開始のポリオキシプロピレン
 ポリオール
 平均官能基数=4
 水酸基価=450mg KOH/g
 ポリオール (4) : アミン開始のポリオキシプロピレン
 ポリオール
 平均官能基数=4
 水酸基価=350mg KOH/g
 ポリオール (5) : アミン開始のポリオキシプロピレン
 ポリオール
 平均官能基数=3
 水酸基価=450mg KOH/g
 ポリオール (6) : エチレングリコール
 ポリオール (7) : グリコール開始のポリオキシプロ
 ピレンポリオール

強度、寸法安定性測定用サンプル

平均官能基数=2
 水酸基価=112mg KOH/g
 ポリオール (8) : グリコール開始のポリオキシプロピ
 レンポリオール
 平均官能基数=2
 水酸基価=280mg KOH/g
 TCPP : トリス (β -クロロプロピル) ホス
 フェート
 TEP : トリエチルホスフェート
 触媒 (1) : オクチル酸カリウム塩
 触媒 (2) : オクチル酸鉛塩
 触媒 (3) : Toyocat L33、アミン系
 触媒 (東ソー製)
 触媒 (4) : Toyocat ET、アミン系触
 媒 (東ソー製)
 触媒 (5) : オクチル酸鉛塩
 触媒 (6) : Toyocat RX-5、アミン
 系触媒 (東ソー製)
 整泡剤 (1) : L-5340、シリコン系整泡剤
 (日本ユニカー製)
 整泡剤 (2) : F-338、シリコン系整泡剤 (信
 越化学工業製)
 整泡剤 (3) : SH-193、シリコン系整泡剤
 (東レダウコーニング製)
 HCFC-141b : ジクロロフルオロエタン
 【0045】〔硬質スプレーフォーム用ポリイソシア
 ネートの評価〕

応用実施例1～17、応用比較例1～5
 応用実施例1～15及び応用比較例1～3はイソシアヌ
 レート処方、応用実施例16及び応用比較例4はウレタ
 ン処方 (フロン併用)、応用実施例17及び応用比較例
 5はウレタン処方 (完全水発泡) により発泡させて評価
 した。

反応性試験

表6～10に示す割合でポリイソシアネート液 (液温:
 20℃) とポリオール液 (液温: 20℃) を配合し、ハ
 ンド発泡させて反応性をチェックした。結果を表6～1
 0示す。

寸法安定性、強度、接着性測定試験

表6～10に示す割合でポリイソシアネート液 (液温:
 20℃) とポリオール液 (液温: 20℃) を配合し、あ
 らかじめ内側にアルミペーパーをセットした後、60℃
 (応用実施例1～16、応用比較例1～4) 又は40℃
 (応用実施例17、応用比較例5) に温度調節したモー
 ルドに配合液を流し込み、10分後脱型してフォームを
 得た。発泡後、サンプルを室温で1日養生してから、こ
 のフォームの強度、寸法安定性、接着性を測定した。結
 果を表6～9に示す。

モールドサイズ (内径) : 60mm×500mm×500mm

測定条件 : 100℃/2日

70℃×95%RH/2日

-20℃/2日

強度及び寸法安定性は、サンプルのコアの部分を測定した。(JIS A-9526)

強度、接着性測定用サンプル

モールドサイズ (内径) : 35mm×500mm×500mm

接着性は、フォーム/アルミペーパー間の接着力を測定した。

【0046】

【表6】

		応用実施例					
		1	2	3	4	5	6
ポリイソシアネート液		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
ポリオール液		A					
イソシアネートインデックス		145	200	200	200	145	200
反応性 (秒)	クリームタイム	8	9	9	9	8	6
	ゲルタイム	31	34	30	31	32	18
	ライズタイム	61	66	65	70	61	31
	タックフリータイム	107	124	94	94	115	63
フリー発泡密度(kg/m ³)		29.2	31.3	30.1	31.5	29.2	58.5
寸法安定性 体積変化率(%)	100℃/2日	4.0	3.5	3.2	4.1	4.5	3.0
	70℃×95%RH/2日	3.8	3.3	3.1	3.8	4.0	3.1
	-20℃/2日	0.6	-0.7	-0.5	-0.6	-0.7	-0.2
圧縮強度(kgf/cm ²)		1.4	3.1	2.9	2.7	1.5	5.4
接着強度(kgf/10cm)		1.1	1.5	1.4	1.2	1.3	1.4

【0047】

【表7】

		応用実施例					
		7	8	9	10	11	12
ポリイソシアネート液		P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12
ポリオール液		A					
イソシアネートインデックス		145	145	145	145	145	145
反応性 (秒)	クリームタイム	9	8	8	9	6	7
	ゲルタイム	33	30	31	32	29	29
	ライズタイム	64	60	64	64	58	58
	タックフリータイム	111	105	105	113	100	93
フリー発泡密度(kg/m ³)		28.9	29.0	29.4	29.8	27.0	31.5
寸法安定性 体積変化率(%)	100℃/2日	4.1	4.0	3.7	4.8	4.8	4.5
	70℃×95%RH/2日	4.2	4.1	3.6	4.8	4.3	4.9
	-20℃/2日	-0.8	0.3	0.0	-0.7	-0.4	-0.3
圧縮強度(kgf/cm ²)		1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.6
接着強度(kgf/10cm)		1.2	1.2	1.3	1.1	1.0	1.1

【0048】

【表8】

		応用実施例			応用比較例		
		13	14	15	1	2	3
ポリイソシアネート液		P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18
ポリオール液		A			A		
イソシアネートインデックス		145	200	200	200	145	200
反応性 (秒)	クリームタイム	6	8	9	10	10	10
	ゲルタイム	25	32	32	32	33	35
	ライズタイム	57	66	67	67	67	55
	タックフリータイム	90	87	89	87	100	176
フリー発泡密度(kg/m ³)		31.0	31.0	30.5	31.3	30.0	35.5
寸法安定性 体積変化率(%)	100℃/2日	4.8	4.2	4.1	5.5	6.2	5.1
	70℃×95%RH/2日	4.5	4.1	4.0	5.1	5.6	5.3
	-20℃/2日	-0.6	-0.9	-0.8	-1.1	-1.2	1.1
圧縮強度(kgf/cm ²)		1.5	3.0	2.9	2.5	1.2	2.5
接着強度(kgf/10cm)		1.5	1.2	1.1	0.8	0.8	0.6

【0049】

【表9】

		応用実施例	応用比較例
		16	4
ポリイソシアネート液		P-1	P-17
ポリオール液		B	B
イソシアネートインデックス		110	110
反応性 (秒)	クリームタイム	8	9
	ゲルタイム	63	65
	ライズタイム	91	95
	タックフリータイム	84	90
フリー発泡密度(kg/m ³)		23.1	23.0
寸法安定性 体積変化率(%)	100℃/2日	6.0	7.4
	70℃×95%RH/2日	5.4	6.5
	-20℃/2日	-1.0	-1.5
圧縮強度(kgf/cm ²)		1.8	2.0
接着強度(kgf/10cm)		1.6	1.2

【0050】

【表10】

被着体	スレート板
使用発泡機	ガスマ吹き付け発泡機 (FF-1600型)
プライマリーヒーター温度	45℃
ホースヒーター温度	40℃
被着体温度	0℃
発泡厚み	30mm

【0052】

		応用実施例	応用比較例
		17	5
ポリイソシアネート液		P-1	P-16
ポリオール液		D	
イソシアネートインデックス		110	
反応性 (秒)	クリームタイム	9	11
	ライズタイム	51	62
	タックフリータイム	40	55
コア発泡密度(kg/m ³)		46.1	48.4
寸法安定性 体積変化率(%)	70℃/2日	-3.5	-4.4
	70℃×95%RH/2日	-35	-38
	-20℃/2日	-1.0	-1.3
圧縮強度(kgf/cm ²)		4.3	4.1
接着強度(kgf/10cm)		1.2	0.8

【0051】 応用実施例18、19、応用比較例6、7
表11に示す割合でポリイソシアネート液（液温：40℃）とポリオール液（液温：40℃）をスプレー吹き付け発泡（1回吹き）を施工した。結果を表9に示す。なお、吹き付け発泡条件は以下の通り。

【表11】

		応用実施例		応用比較例	
		18	19	6	7
ポリイソシアネート液		P-1	P-4	P-16	P-17
ポリオール液		C		C	
イソシアネートインデックス		175	172	172	175
反応性 (秒)	クリームタイム	1.8	2.0	2.5	2.3
	ライズタイム	7.3	7.1	8.5	9.0
	タックフリータイム	98	100	103	98
コア発泡密度(kg/m ³)		31.0	31.1	31.6	31.7
寸法安定性 体積変化率(%)	100℃/2日	5.0	5.2	6.1	6.0
	70℃×95%RH/2日	4.5	4.8	5.7	5.5
	-20℃/2日	-0.5	-0.8	-1.8	-1.6
圧縮強度(kgf/cm ²)		1.6	1.5	1.2	1.2
接着強度(kgf/10cm)		1.4	1.3	0.9	0.7

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F074 AA83 BC05 CA13 DA02 DA08
 DA15 DA22 DA32
 4J034 CA02 CA03 CA04 CA05 CA13
 CA15 CA17 CB01 CB03 CB04
 CB05 CB07 CB08 CC03 CC08
 CC12 CC23 CC26 CC45 CC52
 CC61 CC62 CC65 CC67 CD01
 CD04 DA01 DB01 DB03 DB04
 DB07 DF02 DF11 DF12 DF20
 DF21 DF22 DG02 DG03 DG04
 DG05 DG06 DG08 DG10 DG12
 DG14 DG16 DG22 HA01 HA02
 HA06 HA07 HA14 HB06 HB07
 HB08 HB09 HB11 HB12 HC03
 HC09 HC12 HC13 HC17 HC22
 HC25 HC26 HC34 HC35 HC44
 HC46 HC52 HC61 HC63 HC64
 HC67 HC69 HC71 HC73 JA42
 KA01 KB02 KC17 KD02 KD12
 KE02 QA05 QB16 QC01 RA15